

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09092257 A**

(43) Date of publication of application: **04.04.97**

(51) Int. Cl.
H01M 2/16
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: **07249927**

(22) Date of filing: **27.09.95**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor: **KOGA YASUNOBU**
SHIGETOMI JUNICHI

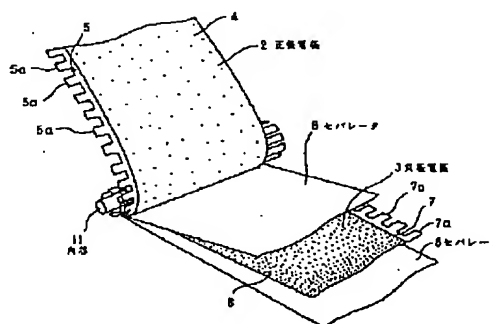
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high reliability and excellent high rate characteristics by optimizing a separator.

SOLUTION: A negative electrode using a carbon material capable of doping/ undoping lithium ions or lithium metal as an active material and positive electrode 2 using a lithium compound oxide such as a lithium cobalt oxide, a lithium nickel oxide or the like as an active material are stacked through a separator 8. In a nonaqueous electrolyte secondary battery, the thickness (a) of the separator 8 is specified to $30\mu\text{m} < a < 45\mu\text{m}$, and the porosity (b) is specified to $40\% < b < 55\%$.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-92257

(43)公開日 平成9年(1997)4月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	2/16		H 0 1 M	P
	4/02			C
	4/58			
	10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-249927

(22)出願日 平成7年(1995)9月27日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 古賀 靖信

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

(72)発明者 重富 潤一

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会社ソニー・エナジー・テック
内

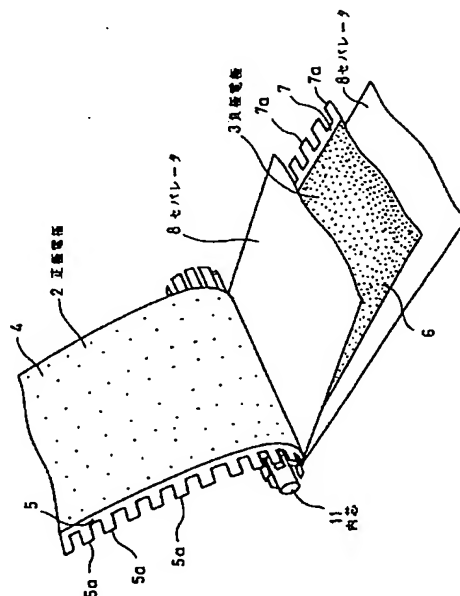
(74)代理人 弁理士 松隈 秀盛

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 セパレータを最適化し、信頼性に優れ、高負荷特性に優れた非水電解液二次電池を得ることを目的とする。

【解決手段】 リチウムイオンのドーブ、脱ドーブが可能な炭素材料又はリチウム金属を活物質とした負極電極3と、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム複合酸化物を活物質とした正極電極2とをセパレータ8を介して積層した非水電解液二次電池において、このセパレータ8の厚みaを、 $30\mu\text{m} < a < 45\mu\text{m}$ とすると共に空孔率bを、 $40\% < b \leq 55\%$ としたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンのドーブ、脱ドーブが可能な炭素材料又はリチウム金属を活物質とした負極電極と、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム複合酸化物を活物質とした正極電極とをセパレータを介して積層した非水電解液二次電池において、

前記セパレータの厚み a を

$$30\mu\text{m} < a < 45\mu\text{m}$$

とすると共に空孔率 b を

$$40\% < b \leq 55\%$$

としたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は例えば電気自動車等の電源として使用して好適な大容量の非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、環境汚染は、地球規模でますます大きな問題となっており、特に、ガソリン自動車の排気ガスは大気汚染の大きな汚染源の一つとなっている。このため、これまで、排気ガスを出さない自動車として電気自動車が候補に上げられ開発が、進められてきた。電気自動車用電池として、鉛電池、Ni-Cd電池、Ni-Fe電池、Ni-Zn電池、Ni-水素電池、Na-S電池、それにZn-臭素電池などが開発されてきた。

【0003】 電気自動車用電池に対しては、高エネルギー密度、高パワー密度等の電気特性の他に、長寿命、高信頼性、使いやすい（メンテナンスフリー）、低コスト、リサイクル性を有する等が要求されるが、これらを全て満足する電池はない。特に、走行距離に影響するエネルギー密度については、いずれの電池もいまだ十分といえない。

【0004】 最近、高エネルギー密度を有し、しかも、クリーンな電池として非水電解液二次電池に対し、大きな関心と期待が持たれている。

【0005】 現在、実用化されている非水電解液二次電池としては、リチウムのドーブ、脱ドーブが可能な炭素材料を負極電極の活物質とし、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム複合酸化物を正極電極の活物質としたリチウムイオン二次電池があり、ラップトップコンピューター、セルラーホン、8m/mビデオ、オーディオ機器等のポータブル機器用電源として用いられている。

【0006】 このリチウムイオン二次電池は、従来の電池に比べ高いエネルギー密度、高い容積エネルギー密度、高いパワー密度、長寿命、さらには、メンテナンスフリー化が可能であるため、従来の電気自動車用電池としても高い期待と関心が持たれている。

【0007】 この電気自動車用電池は、電池の大容量化

に伴い、電極が大面積化するため、従来の民生用電池と異なったより一層の電池の信頼性向上と、電気自動車で要求される高負荷対応が必要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 一般に非水電解液二次電池では、水溶液に比べ電解液の電導性が悪いため、電極を薄型にし、電極を大面積化することにより、実質的な電流密度を下げることににより、高負荷放電を可能にしている。また、電極間距離についても液抵抗を低減するため、数十 μ のセパレータが用いられる。

【0009】 セパレータが、薄い場合、電極表面の凹凸、電極より脱落した活物質粉、電極バリ等により電極間ショートの確率が多くなる。大形電池は、大容量化に伴い、大形電池に比べ1セル当たりの電極面積が大きく、電極面積の増加と共にショートの確率が増大することから、電池の信頼性を高めるために厚形のセパレータを使用する。セパレータを厚くした場合、ショートの確率は、減少するが、活物質のインプット量の減少及び電極間距離が大きくなる事による液抵抗の増加を招き、その結果容量の低下、特性低下が生じる。セパレータの空孔率を大きくした場合、液抵抗の減少が可能であるか、セパレータを通しての内部ショートの頻度が高くなる。このように、大形電池に使用されるセパレータは、従来の小形電池とは異なる構成とする必要がある。

【0010】 本発明は斯る点に鑑みこのセパレータを最適化し、信頼性に優れ、高負荷特性に優れた非水電解液二次電池を得ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明非水電解液二次電池はリチウムイオンのドーブ、脱ドーブが可能な炭素材料又はリチウム金属を活物質とした負極電極と、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム複合酸化物を活物質とした正極電極とをセパレータを介して積層した非水電解液二次電池において、このセパレータの厚み a を、

$$30\mu\text{m} < a < 45\mu\text{m}$$

とすると共に空孔率 b を、

$$40\% < b \leq 55\%$$

としたものである。

【0012】 本発明によればセパレータの厚みを、 $30\mu\text{m} < a < 45\mu\text{m}$ とすると共に、空孔率 b を、 $40\% < b \leq 55\%$ としたので、電極間ショートの確率が減少すると共に電池容量の低下、特性の低下を招くことがない。

【0013】

【発明の実施の形態】 以下、図面を参照して本発明非水電解液二次電池を円筒型のリチウムイオン二次電池に適用した例につき説明しよう。

【0014】 本例による円筒型リチウムイオン二次電池は図1～図3に示す如く、帯状の正極電極2及び負極電

極3をセパレータ8を介して渦巻状に巻回した電極渦巻体14を例えばステンレススチール板より成る円筒型状の金属電池ケース10に収納する如くする。

【0015】この負極電極3は次のようにして作製する。即ち、この負極電極3の負極活物質6は、出発原料として石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を10～20%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中1000℃で熱処理して、ガラス状炭素に近い性質を持った炭素材料を得、この炭素材料を粉碎した平均粒径20μmの炭素材料粉末を使用する。

【0016】この炭素材料粉末を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部とを混合し、この混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とし、このスラリー状の負極活物質6を図1に示す如く、厚さ15μmの帯状銅箔より成る負極集電体7の両面に夫々0.075mm均一に塗布して、負極電極原板を作製し、これを346mm×6940mmの大きさの帯状にカットすると共に図1に示す如く、この負極集電体7の一侧より延長する如く所定ピッチで、所定幅所定長の短冊状リード7aを設け、帯状の負極電極3を得た。この場合、本例ではこの短冊状リード7aのピッチを15mm、幅を10mm、長さを30mmとした。

【0017】この場合、酸素材料としてはリチウムイオンをドーブ、脱ドーブできるものであれば良く熱分解炭素類、コークス（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、天然黒鉛類、人造黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼結体、炭素繊維、活性炭等が使用できる。

【0018】また正極電極2は次のように作製する。炭酸コバルトと炭酸リチウムをLi/Co比=1となるように混合し、空气中900℃、5時間焼成してLiCoO₂を作製した。この平均粒径15μmのLiCoO₂の粉末を91重量部と、導電剤としてグラファイトを6重量部と、結着材としてフッ化ビニリデンを3重量部とを混合し、この混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とし、このスラリー状の正極活物質4を図1に示す如く、厚さ30μmの帯状アルミ箔より成る正極集電体5の両面に0.065mm均一に塗布して、正極電極原板を作製し、これを342mm×7150mmの大きさの帯状にカットすると共に図1に示す如く、この正極集電体5の他側より延長する如く所定ピッチで、所定幅、所定長の短冊状リード5aを設け帯状の正極電極2を得た。この場合、本例ではこの短冊状リード5aのピッチを15mm、幅を10mm長さを、30mmとした。

【0019】この正極活物質としては、Li_xMO₂（但し、Mは、1種以上の遷移金属、好ましくは、Coまたは、Niの少なくとも1種を表し、0.05≤X≤1.0である。）が使用される。これら、リチウム複

合酸化物は、例えば、リチウムコバルト、ニッケルの炭酸塩を出発原料とし、これら炭酸塩を組成に応じて混合し酸素存在雰囲気下600～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られる。また、出発原料は、炭酸塩に限定されず、酸化物、水酸化物からも合成可能である。また、Li_xMn_{2-y}MyO₄（但し、Mは、1種以上の遷移金属を表し、0.05≤X≤1.0、0≤Y≤0.5である。）も使用できる。

【0020】またセパレータ8としては、厚さ35μmの空孔率45%の微小孔が形成されているポリプロピレンのシートを351mm×7600mmの大きさにカットしたものを使用する。

【0021】本例においては、図1に示す如く上述の帯状のセパレータ8、帯状の負極電極3、帯状のセパレータ8及び帯状の正極電極2を順次重ね合わせ、内芯11に渦巻状に巻回し、電極渦巻体14を得た。

【0022】この場合正極電極2の正極集電体5の短辺方向に延長した短冊状リード5aと負極電極3の負極集電体7の短辺方向に延長した短冊状リード7aとが夫々この電極渦巻体14の一侧及び他側に位置する如くする。

【0023】この内芯11は例えば外径18mm、内径14mm、長さ354mmのアルミニウムの円筒体とする。

【0024】この電極渦巻体14の正極集電体5よりの短冊状リード5a側の内芯11に図2、図3に示す如くアルミニウムより成る円盤状部12aとその中心部より突出した円柱部12bとを有する正極端子12を絶縁カラー13を介して固定し、この正極端子12の円盤状部12aの外周に全周に亘って、この短冊状リード5aを押え金具17で挟んだ状態でレーザー溶接して接続固定する如くする。

【0025】また電極渦巻体14の負極集電体7よりの短冊状リード7a側の内芯11に図2に示す如く銅より成る円盤状部15aとその中心部より突出した円柱部15bとを有する負極端子15を絶縁カラー16を介して固定し、この負極端子15の円盤部15aの外周の全周に亘って、この短冊状リード7aを押え金具17で挟んだ状態でレーザー溶接して接続固定する如くする。

【0026】この電極渦巻体14の両端に夫々固定された正極端子12及び負極端子15の夫々の円柱部12b及び15bに夫々所定厚のステンレススチール板より成る円形の天板20a及び20bをパッキン21a及び21b、セラミック突き当て22a及び22b、セラミックワッシャ23a及び23bを夫々組み込み、その後、ナット24a及び24bで締め込んで、この部分を密封に固定する。またこの正極端子12及び負極端子15の夫々の円柱部12b及び15bに結線用のコネクタを固定するボルト27a及び27bを螺着する。

【0027】その後この天板20a及び20bが固定さ

れた電極渦巻体14を例えば厚さ0.4mmのステンレススチール板より成る円筒形状の電池ケース10に挿入し、その後この電池ケース10の一端及び他端と天板20a及び20bの夫々の外周とをレーザー溶接して気密に固定する如くする。

【0028】図面において、25a及び25bは夫々電解液注入口を封止するメクラ栓を示し、26a及び26bは夫々この電池ケース10内の気圧が所定気圧以上となったときに内部の気体を抜くための開放弁装置を示す。

【0029】本例においては、この電解液注入口より電解液を注入する。この電解液としてはプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒中にLiPF₆を1モル/1の割合で溶解したものである。

【0030】この場合、有機溶媒は特に限定されないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラ*

*クトン、メチルエチルカーボネート等の単独もしくは、2種類以上の混合溶媒が使用可能である。電解質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆等が使用可能である。

【0031】斯る本例によれば、ポリプロピレンのセパレータ8の厚さを35μm、微小孔の空孔率を45%としたので、電極間ショートの確率が減少すると共に電池容量の低下、特性の低下を招くことがない利益があった。

10 【0032】因みに上述実施例を100個作製し、電極間ショートを確認するため正極端子12及び負極端子15間の直流抵抗を測定した。導通が認められたものをショート品としてカウントした。この測定の結果を表1に実施例1として示す如く、ショート率は0%と良好であった。

【0033】

【表1】

	セパレータ 厚み (μm)	空孔率 (%)	正極活物質質量	ショート率 (%)	3C容量
実施例1	35	45	1	0	1
実施例2	40	45	0.98	0	0.95
比較例1	45	45	0.96	0	0.90
比較例2	30	45	1.02	2	—
比較例3	25	45	1.05	4	—
比較例4	50	45	0.94	0	0.83
実施例3	35	50	1	0	1.07
実施例4	35	55	1	0	1.13
比較例5	35	40	1	0	0.93
比較例6	35	60	1	5	—
比較例7	40	60	0.98	3	—
比較例8	45	60	0.96	2	—

【0034】また、この表1においてはショートが確認されなかった実施例及び比較例の電池について、3C放電容量を測定した結果を示している。この容量確認は、1C、2.5時間（最大充電電圧4.2V）で充電を行った後、3Cで放電を行い、2.5Vまでの容量(Ah)を測定した。表1ではこの3C容量を実施例1で得られた容量(Ah)を基準「1」としその比率で示す。

【0035】また、表1に正極活物質質量を実施例1で得られる量に対する比率で示した。

【0036】表1に示す実施例2は、上述実施例1において、ポリプロピレンのセパレータ8として厚み40μm、空孔率45%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0037】この実施例2を100個作製し上述の如く

ショート率を測定したところ、表1に示す如く0%と良好であった。また、3C容量も0.95と良好であった。

40 【0038】この表1の比較例1は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み45μm、空孔率45%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0039】比較例2は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み30μm、空孔率45%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0040】比較例3は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み25μm、空孔率45%のポリプ

ロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0041】比較例4は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み50 μ m、空孔率45%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0042】実施例3は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み35 μ m、空孔率50%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0043】実施例4は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み35 μ m、空孔率55%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0044】比較例5は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み35 μ m、空孔率40%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0045】比較例6は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み35 μ m、空孔率60%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0046】比較例7は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み40 μ m、空孔率60%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0047】比較例8は、上述実施例1において、セパレータ8として、厚み45 μ m、空孔率60%のポリプロピレンのシートを用いたもので、その他は実施例1と同様に作製した円筒型のリチウムイオン二次電池である。

【0048】之等比較例1～8及び実施例3、4に上述同様に夫々100個作製し、上述同様に電極間ショートを確認すると共にショートが、確認されなかった比較例、実施例につき、上述の如き、3C放電容量を測定した。

【0049】この測定結果は表1に示す如くであり、比較例1及び4はショート率は0%と良好であったが、3C放電容量が0.90及び0.83とやや劣るものとなった。また比較例2及び3は夫々ショート率が2%及び4%とショートが発生した。

【0050】実施例3及び4は、ショート率が0%と良好であり、また3C容量も1.07及び1.13と良好

であった。

【0051】比較例5は、ショート率は0%良好であったが、3C放電容量が0.93とやや劣るものであった。また比較例6、7及び8は夫々ショート率が5%、3%及び2%であった。

【0052】この表1の結果よりして、ポリプロピレンのセパレータ8の空孔率が45%では、厚みが30 μ m以下では電極間ショートが発生することからして、このセパレータ8の厚さは30 μ m以上が好ましい。

【0053】このセパレータ8の厚みが厚くなったときは、この電極間ショートの問題は減少するが、この表1に示す如く、正極活物質のインプット量の減少があり、厚いセパレータ8の使用は容量的に好ましくない。

【0054】また、このセパレータ8の空孔率の増加は表1から明らかなように特性の向上はあるが、空孔率を上げたときは、ショート発生が多くなり、55%以下が好ましい。

【0055】以上の結果より、セパレータ8の厚みaは30 μ m<a<45 μ mが好ましく、空孔率bは40%<b \leq 55%が好ましく、かくすることにより、生産性、信頼性、さらには高負荷放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0056】尚、上述実施例においてはセパレータ8としてポリプロピレンのシートを使用した例につき述べたが、この代わりにポリエチレンのシート等その他のセパレータ材を使用したときも同様である。

【0057】また上述実施例は本発明をリチウムイオン二次電池に適用した例につき述べたが、本発明をその他の非水電解液二次電池に適用できることは容易に理解できよう。

【0058】また本発明は上述実施例に限らず本発明の要旨を逸脱することなく、その他種々の構成が採り得ることは勿論である。

【0059】

【発明の効果】本発明によればセパレータの厚みaを、30 μ m<a<45 μ mとすると共に空孔率bを、40%<b \leq 55%としたので電極間ショートの確率が減少すると共に電池容量の低下、特性の低下を招くことがなく、生産性、信頼性、さらには高負荷放電特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる利益がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明非水電解液二次電池の実施例の要部の説明に供する線図である。

【図2】円筒型のリチウムイオン二次電池の例を示す断面図である。

【図3】図2の一部拡大断面図である。

【符号の説明】

2 正極電極

3 負極電極

5 正極集電体

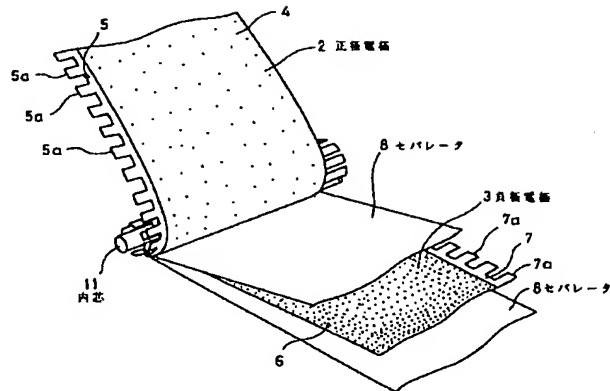
9

10

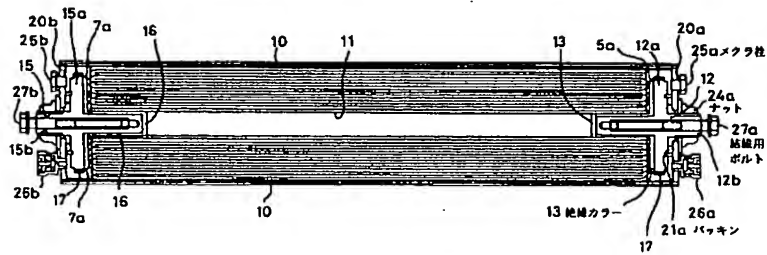
- 5 a 短冊状リード
 7 負極集電体
 7 a 短冊状リード
 8 セパレータ

- 10 金属電池ケース
 11 内芯
 12 正極端子
 15 負極端子

【図1】



【図2】



【図3】

